

**PAT-NO: JP404338603A**

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04338603 A

TITLE: MAGNETIC POWDER AND ITS MANUFACTURE AND  
RESIN BONDED MAGNET

**PUBN-DATE: November 25, 1992**

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FUKUNO, AKIRA

ISHIZAKA, TSUTOMU

YONEYAMA, TETSUTO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TDK CORP

N/A

APPL-NO: JP03139640

APPL-DATE: May 15, 1991

INT-CL\_(IPC): H01F001/08; H01F001/053

ABSTRACT:

PURPOSE: To elevate the coercive force and the moldability of a bonded magnet which contains magnetic powder including Sm, Fe, and N.

CONSTITUTION: An metallic layer is provided on the surface of an Sm-Fe-N magnetic particles, and using magnetic particles, a resin bonded magnet is manufactured. By the cover layer, the surface of the magnetic particles, which become the nuclei of the occurrence of reverse magnetic divisions, are repaired, so high coercive force can be achieved. Especially, in case that the mixture part which include magnetic constituent elements is made in, at least, one part of the cover layer around the magnetic particle, the surface defect of the magnetic particle is repaired extremely favorably, so remarkably high coercive force can be achieved. And if the magnetic particle having such a cover layer is applied to a resin bonded magnet, a bonded magnet materializes, in which the degree of freedom in shape is large and the magnetic property is high.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-338603

(43)公開日 平成4年(1992)11月25日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/08 1/053	A	7371-5E  7371-5E	H 0 1 F 1/04	A

審査請求 未請求 請求項の数8 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平3-139640

(22)出願日 平成3年(1991)5月15日

(71)出願人 000003067

ティーディーケー株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 福野 亮

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 石坂 力

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 米山 哲人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一 (外1名)

(54)【発明の名称】 磁石粉末およびその製造方法ならびに樹脂ボンデッド磁石

(57)【要約】

【構成】 Sm-Fe-N系磁石粒子の表面に、金属の被覆層を設け、この磁石粒子を用いて樹脂ボンデッド磁石を作製する。

【効果】 被覆層により、逆磁区発生の核となる磁石粒子の表面欠陥が修復されるため、高い保磁力が得られる。特に、磁石粒子周囲の被覆層の少なくとも一部に磁石粒子構成元素を含む混在部が形成されている場合、磁石粒子の表面欠陥は極めて良好に修復されるため、著しく高い保磁力が得られる。そして、このような被覆層を有する磁石粒子を樹脂ボンデッド磁石に適用すれば、形状の自由度が大きく、しかも磁気特性の高いボンデッド磁石が実現する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 R (ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。)を5～15原子%、Nを0.5～2.5原子%含有し、残部がT (ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。)である磁石粒子から構成され、前記磁石粒子の表面の少なくとも一部に、金属の被覆層が形成されていることを特徴とする磁石粉末。

【請求項2】 前記被覆層の少なくとも一部に、前記磁石粒子を構成する元素を含む混在部が存在する請求項1に記載の磁石粉末。

【請求項3】 請求項1または2に記載の磁石粉末を製造する方法であって、気相成長法により前記被覆層を形成することを特徴とする磁石粉末の製造方法。

【請求項4】 請求項1または2に記載の磁石粉末を製造する方法であって、前記被覆層構成元素を含有する被覆層原料粒子と磁石粒子とに機械的エネルギーを与えることにより前記被覆層を形成することを特徴とする磁石粉末の製造方法。

【請求項5】 請求項1または2に記載の磁石粉末を製造する方法であって、金属のバインダ中に磁石粉末が分散されている金属ボンディッド磁石を粉砕することにより、前記被覆層を表面に有する磁石粒子を得ることを特徴とする磁石粉末の製造方法。

【請求項6】 前記被覆層を有する磁石粒子に、被覆層を構成する元素と磁石粒子を構成する元素とを相互に拡散させるための熱処理を施す請求項3ないし5のいずれかに記載の磁石粉末の製造方法。

【請求項7】 前記被覆層形成後に、被覆層の一部を除去する工程を有する請求項3ないし6のいずれかに記載の磁石粉末の製造方法。

【請求項8】 請求項1または2に記載の磁石粉末が樹脂バインダ中に分散されていることを特徴とする樹脂ボンディッド磁石。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、磁石粉末およびその製造方法ならびに樹脂ボンディッド磁石に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 高性能希土類磁石としては、Sm-Co系磁石やNd-Fe-B系磁石が知られているが、近年、新規な希土類磁石の開発が盛んに行なわれている。

【0003】 例えば、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ とNとの化合物である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.3}$  付近の組成で、 $4\pi\text{Is} = 15.4\text{ kG}$ 、 $T_c = 470^\circ\text{C}$ 、 $H_A = 14\text{ T}$ の基本物性が得られること、Znをバインダとする金属ボンディッド磁石として10.5MG0eの(BH)max が得られること、また、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  金属間化合物へのNの導入により、キュリー温度が大幅に向上して熱安定性が改良されたことが報告されている (PaperNo. S1.3 at the Sixth Internatio

nal Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Pittsburgh, PA, October 25, 1990. (Proceedings Book: Carnegie Mellon University, Mellon Institute, Pittsburgh, PA 15213, USA) )。

【0004】 この報告では、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.3}$  の粉末をZn粉末と混合してコールドプレスした場合、 $\mu_0 H_c = 0.2\text{ T}$ であるが、さらに磁場プレスしてZnの融点付近の温度で熱処理して金属ボンディッド磁石とした場合、 $\mu_0 H_c = 0.6\text{ T}$ が得られている。

【0005】 上記報告の金属ボンディッド磁石に用いられている磁石粒子は、ほぼ単結晶粒子となる程度の粒径を有し、保磁力発生機構はニュークリエーションタイプである。このため、磁気特性が粒子の表面状態の影響を受け易い。すなわち、粉砕時の機械的衝撃や粒子の酸化等により磁石粒子表面には微小突起等の欠陥が生じ、磁化方向と反対側に磁界が印加されたときに前記欠陥が逆磁区発生の核となって粒内に磁壁が発生するが、ニュークリエーションタイプの磁石では結晶粒内に磁壁のピンニングサイトがないため容易に磁壁移動が起こるので、保磁力は低い。上記報告では、金属ボンディッド磁石とする際に、熔融した高温のバインダに磁石粒子を接触させ、これにより磁石粒子の表面粗さを減少させて磁壁の発生を抑制し、高い保磁力を得ていると考えられる。

【0006】 しかし、金属ボンディッド磁石は、樹脂バインダを用いた樹脂ボンディッド磁石に比べ成形性に劣り、また、比重が大きいため、適用分野が限定されてしまう。

【0007】 また、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  磁石の(BH)maxの理論値である約59MG0eから予測されるボンディッド磁石の(BH)max が約40MG0eであるのに比べ、上記報告に示される金属ボンディッド磁石の(BH)max は低く、特に保磁力が低い。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような事情からなされたものであり、Sm、FeおよびNを含有する磁石粉末を含有するボンディッド磁石の磁気特性、特に保磁力を向上させることを目的とし、また、このようなボンディッド磁石の成形性を向上させることを目的とする。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

【0010】 このような目的は、下記(1)～(8)の本発明により達成される。

【0011】 (1) R (ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。)を5～15原子%、Nを0.5～2.5原子%含有し、残部がT (ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。)である磁石粒子から構成され、前記磁石粒子の表面の少なくとも一部に、金属の被覆層が形成さ

れていることを特徴とする磁石粉末。

【0012】(2) 前記被覆層の少なくとも一部に、前記磁石粒子を構成する元素を含む混在部が存在する上記(1)に記載の磁石粉末。

【0013】(3) 上記(1)または(2)に記載の磁石粉末を製造する方法であって、気相成長法により前記被覆層を形成することを特徴とする磁石粉末の製造方法。

【0014】(4) 上記(1)または(2)に記載の磁石粉末を製造する方法であって、前記被覆層構成元素を含有する被覆層原料粒子と磁石粒子とに機械的エネルギーを与えることにより前記被覆層を形成することを特徴とする磁石粉末の製造方法。

【0015】(5) 上記(1)または(2)に記載の磁石粉末を製造する方法であって、金属のバインダ中に磁石粉末が分散されている金属ボンディッド磁石を粉砕することにより、前記被覆層を表面に有する磁石粒子を得ることを特徴とする磁石粉末の製造方法。

【0016】(6) 前記被覆層を有する磁石粒子に、被覆層を構成する元素と磁石粒子を構成する元素とを相互に拡散させるための熱処理を施す上記(3)ないし(5)のいずれかに記載の磁石粉末の製造方法。

【0017】(7) 前記被覆層形成後に、被覆層の一部を除去する工程を有する上記(3)ないし(6)のいずれかに記載の磁石粉末の製造方法。

【0018】(8) 上記(1)または(2)に記載の磁石粉末が樹脂バインダ中に分散されていることを特徴とする樹脂ボンディッド磁石。

【0019】

【作用】本発明の磁石粉末は、金属からなる被覆層が表面に形成された磁石粒子から構成される。磁石粒子は、被覆層形成時の加熱および／または被覆層形成後の熱処理により、突起等の表面欠陥が平滑化されて表面粗さが減少するため逆磁区発生の核が減少し、高い保磁力が得られる。特に、磁石粒子の周囲の被覆層に、磁石粒子構成元素が含まれる混在部が形成されている場合、極めて高い保磁力が得られる。この混在部は、磁石粒子構成元素と被覆層構成元素とが相互に拡散することにより形成されるものであり、磁石粒子とは磁氣的性質が異なるものである。磁石粒子の表面粗さの原因となっている突起等の表面欠陥は、上記した相互拡散により混在部の一部となって磁石粒子とは磁氣的に隔絶されるので、磁石粒子表面の実質的な表面粗さは極めて小さくなり、逆磁区発生の核が著減して極めて高い保磁力が得られると考えられる。

【0020】被覆層が形成される磁石粒子は、 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$ 系の合金粒子に窒素(N)を含有させたものである。この磁石粒子はNを含有するためキュリー温度が高く、熱安定性に優れる。また、Nを含有することにより高い飽和磁化が得られ、異方性エネルギーも

向上して高い保磁力が得られる。磁気特性の向上は、Nが結晶格子の特定位置に侵入型の固溶をすることにより、Fe原子同士の距離や、Fe原子と希土類金属原子との距離が最適化されるためであると考えられる。

【0021】本発明の樹脂ボンディッド磁石は、本発明の磁石粉末を樹脂バインダ中に分散したものである。本発明では、磁石粒子に被覆層を形成することにより、金属ボンディッド磁石と同様に高保磁力が得られ、しかも、バインダとして樹脂を用いるので、成形性が良好で複雑な形状のボンディッド磁石が容易に得られる。

【0022】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成を詳細に説明する。本発明のボンディッド磁石は、樹脂バインダ中に磁石粉末が分散された樹脂ボンディッド磁石である。本発明で用いる磁石粉末は、金属からなる被覆層が表面に形成された磁石粒子から構成される。

【0023】＜磁石粒子＞前記被覆層が表面に形成される磁石粒子は、R、NおよびTを含有する。

【0024】Rは、Sm単独、あるいはSmおよびその他の希土類元素の1種以上である。Sm以外の希土類元素としては、例えばY、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等が挙げられる。Sm以外の希土類元素が多すぎると結晶磁気異方性が低下するため、Sm以外の希土類元素はRの70%以下とすることが好ましい。Rの含有率は、5～15原子%、好ましくは7～14原子%とする。Rの含有率が前記範囲未満であると保磁力*iHc*が低下し、前記範囲を超えると残留磁束密度*Br*が低下してしまう。

【0025】Nの含有率は、0.5～25原子%、好ましくは5～20原子%とする。本発明では、Nの一部に換えてCおよび／またはSiを含有する構成としてもよい。この場合、Nの含有率は0.5原子%以上であり、N、CおよびSiの合計含有率は25原子%以下である。Nの含有率が前記範囲未満となると、キュリー温度の上昇と飽和磁化の向上が不十分であり、N、CおよびSiの合計含有率が前記範囲を超えると*Br*が低下する。Nの一部に換えて含有されるCおよび／またはSiは、飽和磁化、保磁力およびキュリー温度向上効果を示す。CおよびSiの合計含有率の下限は特にないが、合計含有率が0.25原子%以上であれば、前記した効果は十分に発揮される。

【0026】なお、磁石粒子のキュリー温度は、組成によって異なるが430～650℃程度である。

【0027】TはFe、またはFeおよびCoであり、T中のFeの含有率は20原子%以上、特に30原子%以上であることが好ましい。T中のFeの含有率が前記範囲未満となると*Br*が低下する。なお、T中のFe含有率の上限は特にないが、80原子%を超えると*Br*が低下する傾向にある。

【0028】磁石粒子中には、Mn、Ni、Zn等の上記以外の元素が含有されていてもよい。これらの元素の含有率は3重量%以下とすることが好ましい。また、B、O、P、S等の元素が含有されていてもよいが、これらの元素の含有率は2重量%以下とすることが好ましい。

【0029】なお、磁石粒子は、主として $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型の菱面体晶系の結晶構造を有する。

【0030】＜被覆層＞被覆層を構成する金属は、磁石粒子表面に被覆可能であり、かつ磁石粒子表面の欠陥を修復できるものであれば特に制限はない。ただし、被覆層と磁石粒子との間に後述する混在部が形成され得る金属を選択することが好ましい。

【0031】このような金属としては、融点が150～500℃程度の金属単体、合金および金属間化合物が好ましく、例えば、Zn、Sn、Pb、Mg-Ba、Ba-Pb、Bi、In、Bi-Li、Ni-Ce、Ce-Ga、Ce-Znなどが挙げられる。これらのうち特に、ZnまたはSnが好ましい。

【0032】被覆層は、磁石粒子全表面を被覆している連続膜である必要はない。すなわち、上記した組成を有する磁石粒子は結晶磁気異方性エネルギーが大きいいため、被覆層は磁石粒子表面の少なくとも一部、好ましくは表面の70%以上を覆っていれば十分な保磁力向上効果が実現する。

【0033】被覆層の厚さは、保磁力向上のためには0.1 $\mu\text{m}$ 以上、特に0.5 $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、被覆層の厚さの上限は特にないが、樹脂ボンディッド磁石としたときの磁石粒子の充填率を高くし、かつ樹脂ボンディッド磁石製造時に良好な成形性を

得るためには、通常、25 $\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

【0034】また、磁石粒子と被覆層の合計に対する被覆層の比率は、0.5～15体積%であることが好ましい。被覆層の比率が前記範囲未満であると被覆層の厚さを上記範囲とすることが困難であり、前記範囲を超えると、樹脂ボンディッド磁石に適用した場合に磁石粒子充填率を高くすることが困難となり、成形性も低下する。

【0035】＜混在部＞

【0036】被覆層の少なくとも一部には、磁石粒子構成元素を含有する混在部が形成されていることが好ましい。混在部は、磁石粒子構成元素と被覆層構成元素とが相互に拡散することにより形成され、磁石粒子周囲に存在する。この混在部の存在により、保磁力の劣化は著しく改善される。

【0037】混在部中には、通常、磁石粒子構成元素のうち少なくともTおよび/またはR、特にFeおよび/またはSmが含有される。磁石粒子構成元素と被覆層構成元素とは金属間化合物として存在することが好ましく、特に、磁石粒子のTと被覆層構成元素との金属間

化合物が混在部に含まれることが好ましい。例えば、被覆層がZnから構成される場合、混在部には、 $\text{Zn}_7\text{Fe}_3$ 、 $\text{Zn}_9\text{Fe}_1$ 、 $\text{Sm}_2\text{Zn}_{17}$ などの金属間化合物が含有されることが好ましく、特に $\text{Zn}_7\text{Fe}_3$ や $\text{Zn}_9\text{Fe}_1$ が含有されることが好ましい。

【0038】混在部の厚さは、高保磁力を得るためには0.05 $\mu\text{m}$ 以上、特に0.5 $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、混在部の厚さの上限は特になく、被覆層全体が混在部となってもよいが、高い飽和磁化を得るためには10 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0039】なお、被覆層中において複数の磁石粒子が互いに接触し二次粒子化して存在する場合、混在部は二次粒子の周囲に存在することになる。

【0040】混在部の組成および厚さは、X線回折や電子線プローブマイクロアナライザ(EPM)などにより測定することができる。なお、本明細書において混在部の厚さとは、磁石粒子構成元素の含有率が10～90原子%である領域の厚さとする。

【0041】＜磁石粒子製造方法＞

【0042】本発明で用いる磁石粒子は、通常、下記のようにして製造することが好ましい。

【0043】まず、目的とする組成が得られるように各原料金属や合金を混合し、次いで混合物を溶解して鋳造し、母合金インゴットを製造する。母合金インゴットの結晶粒径は特に限定されず、通常、0.05～5000 $\mu\text{m}$ 程度とすればよいが、後述する粉砕により単結晶粒子が得られるような寸法とすることが好ましい。

【0044】次に、必要に応じて母合金インゴットに溶体化処理を施す。溶体化処理は、インゴットの均質性を向上させるために施され、処理温度は900～1230℃、特に1000～1200℃、処理時間は0.5～24時間程度とすることが好ましい。なお、溶体化処理は種々の雰囲気中に行なうことができるが、不活性ガス雰囲気等の非酸化性雰囲気、還元性雰囲気、真空中等で行なうことが好ましい。

【0045】次いで、母合金インゴットを粉砕して合金粒子とする。合金粒子の平均粒子径は特に限定されないが、十分な耐酸化性を得るためには、合金粒子の平均粒子径を好ましくは2 $\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは10 $\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは15 $\mu\text{m}$ 以上とすることがよい。また、このような平均粒子径とすることにより、高密度のボンディッド磁石とすることができる。平均粒子径の上限は特にないが、通常、1000 $\mu\text{m}$ 程度以下、特に200 $\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

【0046】粉砕手段は特に限定されず、通常の各種粉砕機を用いればよいが、母合金インゴットに水素ガスを吸蔵させて粉砕する手段を用いてもよい。

【0047】次いで、合金粒子に窒化処理を施し、磁石粒子とする。この窒化処理は窒素雰囲気中で合金粒子に熱処理を施すものであり、これにより合金粒子には窒素

が吸収される。窒化処理の際の保持温度は400～700℃、特に450～650℃程度とすることが好ましい。また、温度保持時間は、0.5～200時間、特に2～100時間程度とすることが好ましい。磁石粒子中のN量は、ガス分析法により測定することができる。

【0048】なお、母合金インゴットに水素を吸蔵させて粉碎し、さらに合金粒子を大気にさらすことなく窒化処理工程に供すれば、粒子表面の酸化膜の発生を抑えることができるので、窒化処理の際に高い反応性が得られる。

【0049】本発明において平均粒子径とは、篩別により求められた重量平均粒子径 $D_{50}$ を意味する。重量平均粒子径 $D_{50}$ は、径の小さな粒子から重量を加算していつて、その合計重量が全粒子の合計重量の50%となったときの粒子径である。

【0050】なお、被覆層形成前の磁石粒子の組成は、被覆層形成後の磁石粒子の組成が前述したような範囲となるように適宜選択されればよいが、前述した混在部の形成を容易にし、かつ磁気特性、特に飽和磁化を向上させるためには、被覆層形成前の磁石粒子の組成を $R_2T_{17}$ で表わされる化学量論組成から偏倚させることが好ましい。この場合、化学量論組成に対してリッチな元素が被覆層中に拡散し易くなるため、混在部を容易に形成することができ、しかも元素拡散後の磁石粒子の組成、化学量論組成とほぼ等しくできる。

【0051】具体的には、下記式(I)または下記式(II)で表わされる組成を有する磁石粒子を用いることが好ましい。

【0052】式(I)  $R_2T_{17+a}N_x$

【0053】ただし、上記式(I)は原子比組成を表わし、aは0.1～3、xは2～3である。

【0054】式(II)  $R_{2+b}T_{17}N_x$

【0055】ただし、上記式(II)は原子比組成を表わし、bは0.1～0.5、xは2～3である。

【0056】上記式(I)において、aが前記範囲未満であると、混在部が形成されにくくなり、また、高い飽和磁化が得られない。aが前記範囲を超えている場合、混在部形成後に磁石粒子中のTが化学量論組成に対して過剰となり、高い角形比が得られない。

【0057】上記式(II)において、bが前記範囲未満であると、混在部が形成されにくくなり、また、高い飽和磁化が得られない。bが前記範囲を超えている場合、混在部形成後に磁石粒子中のRが化学量論組成に対して過剰となり、例えば $SmFe_3$ 等の化合物が生成して高い角形比が得られない。

【0058】上記各式において、Nの含有率を表わすxが前記範囲内であれば、高いキュリー温度および高飽和磁化が得られる。なお、前述したようにNの一部をCおよび/またはSiに換えてもよい。

【0059】上記式(I)で表わされる組成を有する磁

石粒子を用いた場合、被覆層中には主としてTが拡散する。また、上記式(II)で表わされる組成を有する磁石粒子を用いた場合、被覆層中には主としてRが拡散する。

【0060】＜被覆層および混在部形成方法＞

【0061】本発明において、磁石粒子表面に被覆層を形成する方法に特に制限はなく、被覆層の材質などに応じて適宜選択すればよい。

【0062】例えば、被覆層は、熱CVD、プラズマCVD等のCVD法や、蒸着、スパッタ、イオンプレーティング等のPVD法など、各種気相成長法により形成することができる。

【0063】これらのうちCVD法は、ステップカバレッジが高く、磁石粒子全表面にほぼ均一な厚さの被覆層を形成することができるので好ましい。特に、熱CVDを用いる場合、磁石粒子を加熱しながら被覆層を形成するので、被覆層形成時の条件を適宜選択することにより、被覆層構成元素と磁石粒子構成元素とを相互に拡散させて、上記した混在部を容易に形成することができる。また、例えば、加熱した皿状体の上に磁石粒子を載置し、前記皿状体を振動させたり回転させたりしながら熱CVDを行えば、磁石粒子表面にほぼ均質かつ均一な厚さの被覆層を形成することができる。

【0064】熱CVDにより被覆層を形成する場合、原料ガスとしては各種有機金属を用いればよく、例えば亜鉛アルコキシド等の各種アルコキシドやステアリン酸亜鉛等の金属セッケンなどを用いることができる。

【0065】被覆層は、機械的エネルギーにより形成することもできる。例えば、被覆層構成元素を含有する被覆層原料粒子と磁石粒子とを混合し、これらの粒子に機械的エネルギーを与えて融合させる。このとき、少なくとも磁石粒子の磁気特性が破壊されないように機械的エネルギーを与える。

【0066】このように機械的エネルギーを与える方法としては、被覆条件の制御および作業が容易で、しかも均質かつ均一な厚さの連続膜を形成でき、膜厚の制御が容易な点で、メカノフュージョンが好ましい。

【0067】本明細書においてメカノフュージョンとは、複数の異なる素材粒子間に機械的エネルギー、特に機械的歪力を加えて、メカノケミカル的な反応を起こさせる技術のことである。このような機械的な歪力を印加する装置としては、例えば、特開昭63-42728号公報等に記載されているような粉粒体処理装置があり、具体的には、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムや奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムなどが好適である。

【0068】メカノフュージョン被覆装置の一例を図1に示す。図1においてメカノフュージョン被覆装置7は、粉体を入れたケーシング8を高速回転させて粉体層6をその内周面81に形成すると共に、摩擦片91、か

き取り片95をケーシング8と相対回転させ、ケーシング8の内周面81にて、摩擦片91により粉体層6に圧縮や摩擦をかけ、同時にかき取り片95により、かき取りや分散、攪拌を行なうものである。

【0069】メカノフュージョンの際の各種条件は、被覆層原料粒子の組成や目的とする被覆層の構成に応じて適宜設定すればよいが、例えば上記の装置にて、混合時間は20～40分程度、ケーシング8の回転数は800～2000rpm程度、温度は15～70℃程度とし、その他の条件は通常のものとするればよい。また、被覆層原料粒子の平均粒子径は、0.5～10μm程度とすることが好ましい。

【0070】このようなメカノフュージョンにおいて各種条件を適宜選択することにより、被覆層形成と共に混在部を形成することが可能である。

【0071】また、液相めっきにより被覆層を形成することもできる。液相めっきとしては、各種の電気めっきや無電解めっきなどを用いればよい。

【0072】なお、上記した各方法により被覆層を形成した場合、磁石粒子が凝集することがあるが、ボンディッド磁石に適用する場合には必要に応じて解砕すればよく、被覆層中に複数の磁石粒子が存在していてもよい。

【0073】以上に挙げた方法のように磁石粒子に直接被覆層を形成する方法の他、金属のバインダ中に磁石粉末が分散されている金属ボンディッド磁石を粉砕する方法を用いても、被覆層を有する磁石粒子を製造することができる。この場合、バインダが被覆層となる。

【0074】粉砕される金属ボンディッド磁石の製造方法に特に制限はない。例えば、磁石粉末とバインダの粉末とを混合して成形した後、熱処理すれば、磁石粒子をバインダにより結合することができ、金属ボンディッド磁石が得られる。

【0075】この方法を用いる場合、550℃以下、好ましくは500℃以下で磁石粒子を結合可能なバインダを用いる。また、バインダの粉末を構成する粒子の平均粒子径は特に限定されないが、磁石粉末と均一に混合するためには、0.5～30μm程度とすることが好ましい。混合手段にも特に制限はなく、例えば、ライカ機などを用いればよい。

【0076】磁石粉末とバインダの粉末との混合物中におけるバインダの粉末の含有率は特に限定されないが、バインダの粉末の含有率が低過ぎると成形性が悪くなって粉砕したときに均一な被覆層が得られにくくなり、含有率が高すぎると粉砕したときに被覆層が厚くなりすぎるので、通常、2～25体積%とすることが好ましい。成形手段は特に限定されないが、通常、コンプレッション成形を行なう。成形時の圧力に特に制限はないが、通常、0.2～16t/cm<sup>2</sup>程度である。

【0077】なお、本発明では、金属ボンディッド磁石を粉砕して用いるため、金属ボンディッド磁石に異方性

を付与する必要はないが、被覆層中に複数の磁石粒子を含む粉砕粉が得られる場合は、これら複数の磁石粒子の磁化容易軸方向が配向していることが好ましい。このように配向させるには、上記した成形を磁場中で行なえばよい。

【0078】バインダにより磁石粒子を結合するための熱処理温度は、550℃以下、好ましくは500℃以下とする。熱処理温度が550℃を超えると磁石粉末が分解してNが放出されてしまい、磁気特性が極端に低下する。熱処理温度は550℃以下であれば特に制限はなく、必要な粘度が得られるようにバインダの融点に応じて適宜選択すればよいが、150℃未満で溶融するバインダを用いた場合、実用的に十分な熱安定性が得られない。また、熱処理の際の温度保持時間は、10分～5時間程度することが好ましい。熱処理手段は特に限定されないが、加圧しながら加熱する手段が好ましく、例えば、ホットプレスやプラズマ活性化焼結(PAS)等が好ましい。

【0079】なお、バインダにより磁石粒子を結合する際にホットプレス等の加圧加熱手段を用いる場合、熱処理温度がバインダの融点以下であっても、すなわちバインダが溶融状態になっていなくても、金属ボンディッド磁石を形成することが可能である。

【0080】熱処理後、冷却する。なお、磁場中で冷却すれば、上記した磁場中成形による異方性化を良好に保つことができる。

【0081】この方法において混在部は、バインダにより磁石粒子を結合する際の熱処理時および冷却時に形成される。混在部の組成および厚さを制御して高保磁力を得るためには、熱処理および冷却の際の温度やその時間的変化を適宜制御すればよい。

【0082】また、金属ボンディッド磁石を製造する際には、鋳造法により成形を行なってもよい。鋳造法を用いる場合、溶湯状のバインダ中に磁石粉末が分散された流動体を鋳造により成形する。前記流動体を作製する方法に特に制限はない。例えば、バインダを溶融して溶湯状とし、この中に磁石粉末を投入して攪拌混合する方法を用いてもよく、あるいは、バインダの粉末と磁石粉末とを混合した後、加熱してバインダを溶融する方法を用いてもよい。

【0083】磁石粉末を溶湯状バインダ中に投入する方法を用いる場合、磁石粉末とバインダとを攪拌混合する手段に特に制限はなく、例えば、バインダと反応しない材質(ステンレス等)のインペラにより攪拌する方法などを用いることができる。

【0084】流動体中のバインダの含有率は特に限定されないが、バインダの含有率が低過ぎると成形性が悪くなって粉砕したときに均一な被覆層が得られにくくなり、含有率が高すぎると粉砕したときに被覆層が厚くなりすぎるので、通常、バインダの含有率を10～40体

積%とすることが好ましい。

【0085】また、上記流動体を作製後、必要に応じてバインダの一部を除去してもよい。磁石粉末をバインダ中に均一に分散するためには一定量以上のバインダが必要とされるが、板状などの比較的単純な形状の金属ボンディッド磁石を製造する場合、成形時に高い流動性は必要とされないため、バインダ量は少なくともよい。本発明では、金属ボンディッド磁石の形状は単純な塊状や板状であってよい。十分な量のバインダを用いて分散した後、バインダの一部を除去しても成形可能であり、これにより被覆層の厚さを薄くできる。被覆層の厚さを薄くできれば、樹脂ボンディッド磁石を形成する際に磁石粒子の充填率を高くすることができ、しかも成形性は低下しない。バインダの一部を除去する方法としては、例えば濾過や遠心分離などが好ましく、また、減圧下で加熱してバインダを蒸発させる方法を用いてもよい。

【0086】溶湯状バインダと磁石粉末からなる流動体は、鋳型中において冷却されて凝固するが、バインダの凝固する温度が磁石粉末のキュリー温度以下である場合、磁場中で凝固させれば磁石粒子の磁化容易軸を配向させることができ、異方性金属ボンディッド磁石を得ることができるので、上記したように被覆層中に複数の磁石粒子が含有される場合に磁気特性の向上が可能である。

【0087】本発明では、分散および鋳造する際の流動体の温度を550℃以下、好ましくは500℃以下とする。流動体の温度が550℃を超えると、磁石粉末が分解してNが放出されてしまい、磁気特性が極端に低下する。流動体の温度は550℃以下であれば特に制限はなく、鋳造に必要とされる粘度が得られるようにバインダの融点に応じて適宜選択すればよいが、150℃未満で溶融するバインダを用いた場合、実用的に十分な熱安定性が得られない。

【0088】なお、磁石粒子構成元素とバインダ構成元素との相互拡散による混在部は、磁石粉末を溶湯状バインダ中に分散させる際や、鋳造、冷却時の条件を適宜選択することにより形成可能である。

【0089】これらの方法により製造された金属ボンディッド磁石を粉砕する方法に特に制限はなく、例えば、ディスクミルやアトライター等により粉砕すればよい。粉砕により、金属のバインダを被覆層として有する磁石粒子が得られる。なお、被覆層中に1個の磁石粒子が含まれるように粉砕することが好ましいが、前述したように複数の磁石粒子が含まれていてもよい。

【0090】上記した各種の被覆層形成方法により好ましい混在部が得られない場合、被覆層を有する磁石粒子に熱処理を施すことにより、混在部を形成したり混在部の組成や厚さを制御することが可能である。また、金属ボンディッド磁石を用いる方法では、粉砕前の金属ボンディッド磁石にこのような熱処理を施してもよい。

【0091】このような熱処理の際の保持温度および温度保持時間に特に制限はなく、磁気特性向上に有効な混在部が形成されるような条件を適宜選択すればよいが、通常、250～470℃にて10分～5時間程度である。

【0092】本発明では、被覆層形成後、必要に応じて被覆層の一部を除去してもよい。例えば被覆層をZnで構成した場合、混在部には $Zn_7Fe_3$ が含まれるが、Znおよび $Zn_7Fe_3$ は非磁性である。そして、前述したように、被覆層は磁石粒子の表面欠陥を修復する作用をもてばよいので、磁石粒子の表面欠陥修復に必要とされる厚さを超える領域の被覆層を除去すれば、本発明の効果を維持したままでさらに磁気特性を向上させることが可能となる。特に、上記した被覆層形成方法のうち、金属ボンディッド磁石を粉砕する方法を用いる場合、被覆層が厚くなり易いので、この方法は有効である。

【0093】被覆層の一部を除去する方法は特に限定されないが、被覆層を有する磁石粒子をアルカリ性溶液や酸性溶液により洗浄する方法が好ましい。例えば被覆層をZnで構成した場合、Znは両性化合物なのでアルカリ性溶液および酸性溶液のいずれにも容易に溶解する。一方、混在部構成成分である $Zn_7Fe_3$ は、これらの溶液に溶解しにくい。このため、混在部以外の被覆層だけを選択的に除去することができる。被覆層の一部除去に用いる溶液のpHや温度、あるいは洗浄時間や洗浄方法等の各種条件は特に限定されず、適当な条件を実験的に定めればよいが、例えば、0.1～0.2mol/l程度の $Na_2CO_3$ 溶液を50～70℃程度に加熱し、この溶液中に被覆層を有する磁石粒子を投入して10分～4時間程度攪拌すれば、混在部を残して大部分の被覆層を除去することができる。

【0094】なお、混在部が形成されていない場合でも、溶解時間を制御することにより被覆層の一部を必要だけ除去することが可能である。

【0095】＜樹脂ボンディッド磁石の製造方法＞

【0096】上記のようにして製造された被覆層を有する磁石粒子は、樹脂バインダ中に分散されて樹脂ボンディッド磁石とされる。

【0097】樹脂ボンディッド磁石の製造は、通常の方法に従って行なえばよい。すなわち、まず、被覆層を有する磁石粒子と樹脂バインダとを混合後、成形し、必要に応じて熱処理を施す。

【0098】成形方法に特に制限はなく、本発明はコンプレッション成形を用いるコンプレッションボンディッド磁石およびインジェクション成形を用いるインジェクションボンディッド磁石のいずれにも適用することができる。

【0099】用いるバインダに特に制限はなく、公知の樹脂ボンディッド磁石に利用される各種樹脂を用いれば

よい。例えば、コンプレッションボンディッド磁石の場合には各種硬化剤を用いたエポキシ樹脂等の各種熱硬化性樹脂を、また、インジェクションボンディッド磁石の場合にはポリアミド樹脂等の各種熱可塑性樹脂を用いればよい。なお、混合時のバインダの状態には特に制限はない。

【0100】磁石粒子とバインダとの混合方法に特に制限はなく、水平回転円筒型混合機、正立方体型混合機、縦形二重円錐型混合機、V型混合機、鋤板混合機、らせん混合機、リボン混合機、衝撃回転混合機等のいずれを用いてもよい。コンプレッション成形あるいはインジェクション成形の条件に特に制限はなく、公知の条件から適当に選択すればよい。

【0101】なお、樹脂ボンディッド磁石には、上記した磁石粒子およびバインダに加え、必要に応じて潤滑剤、カップリング剤、可塑剤、酸化防止剤等が含有されていてもよい。

#### 【0102】＜磁気特性＞

【0103】上記した方法により製造された樹脂ボンディッド磁石では、4kOe 以上、特に6kOe 以上の保磁力  $iH_c$  が得られ、また、8kG以上、特に11kG以上の飽和磁化  $4\pi I_s$  が得られる。

#### 【0104】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0105】【実施例1】下記表1に示される組成の磁石粒子を用いて、樹脂ボンディッド磁石を作製した。

#### 【0106】＜磁石粉末の製造＞

【0107】まず、高周波誘導加熱により母合金インゴットを作製した。母合金インゴットは  $Th_2Zn_{17}$  型の菱面体晶構造の結晶粒を有し、平均結晶粒径は約500  $\mu m$  であった。なお、結晶構造はX線回折法により確認した。

【0108】次に、母合金インゴットに溶体化処理を施した。溶体化処理は、Arガス雰囲気中にて1150℃で16時間行なった。

【0109】溶体化処理後、母合金インゴットを平均粒径10  $\mu m$  まで粉碎し、得られた合金粉末に窒化処理を施して磁石粉末とした。窒化処理は、 $N_2$  ガス雰囲気中にて450℃で10時間熱処理することにより行なった。各磁石粉末のキュリー温度は450～490℃程度であった。

#### 【0110】＜被覆層の形成＞

##### 【0111】メカノフュージョン法

平均粒径1、2  $\mu m$  のZn粒子からなる被覆層原料粉末と上記磁石粉末とを混合し、メカノフュージョン法により被覆層原料粒子と磁石粒子とを融合させ、磁石粒子表面に被覆層を形成した。メカノフュージョンは、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムにより行ない、その際の条件は、ケーシング回転数1500rp 50

■、処理時間40分とした。

【0112】被覆層を形成した磁石粒子を樹脂中に埋め込んで切断し、断面を研磨してEPMAにより組成を測定し、被覆層の厚さおよび混在部の厚さを調べた。結果を表1に示す。

【0113】また、被覆層を形成した磁石粒子に対してX線回折を行ない、混在部に含有される化合物の種類を調べた。結果を表1に示す。

##### 【0114】熱CVD法

原料ガスとしてステアリン酸亜鉛を用い、熱CVD法により上記磁石粒子表面に被覆層を形成した。CVDに際しては、加熱した皿状体の上に磁石粉末を載置し、この皿状体に振動を与えながら磁石粉末を均等に加熱した。磁石粉末の温度は200℃とした。

【0115】この被覆層についても上記と同様にして組成を測定し、被覆層の厚さ、混在部の厚さおよび混在部に含まれる化合物を調べた。結果を表1に示す。

##### 【0116】金属ボンディッド磁石の粉碎

平均粒径15  $\mu m$  のバインダの粉末と上記磁石粒子との混合物を、超硬合金製ライカ機により作製した。バインダにはZn（融点419℃）を用い、混合物中のバインダの粉末の含有率は12、5体積%とした。混合物をコンプレッション成形し、得られた成形体をホットプレスにより加圧熱処理した。ホットプレスの際のプレス時間は1時間、保持温度は450℃、加圧圧力は8t/cm<sup>2</sup>とした。

【0117】ホットプレス後、冷却し、金属ボンディッド磁石を得た。この金属ボンディッド磁石をディスクミルにより粉碎し、被覆層を有する磁石粒子を得た。なお、一部の粉碎粉は、10個程度以下の凝集した磁石粒子の周囲に被覆層が囲んだ構成となっていた。

【0118】この被覆層についても上記と同様にして組成を測定し、被覆層の厚さ、混在部の厚さおよび混在部に含まれる化合物を調べた。結果を表1に示す。

【0119】また、金属ボンディッド磁石粉碎後、70℃の $Na_2CO_3$  0.5mol/l 溶液に浸漬して被覆層の一部を溶解除去した磁石粒子を作製し、これについても上記と同様な測定を行なった。結果を表1に示す。

【0120】なお、上記各方法により被覆層形成後、熱処理を施した磁石粒子も作製した。この熱処理の際の保持温度および温度保持時間を表1に示す。

【0121】次に、上記各方法により形成された被覆層を有する磁石粒子をエポキシ系樹脂バインダと混合し、コンプレッション成形および熱硬化を行なって樹脂ボンディッド磁石を作製した。これらの樹脂ボンディッド磁石について、保磁力  $iH_c$  および飽和磁化  $4\pi I_s$  の測定を行なった。結果を表1に示す。

【0122】また、比較のために、被覆層を有しない磁石粒子を用いて樹脂ボンディッド磁石を作製し、これについても同様な測定を行なった。結果を表1に示す。

【0123】

【表1】

表 1

樹脂 ボンディッド 磁石No.	磁石粒子組成 (原子比)				被覆層 形成法	被覆層熱処理	
	Sm	Fe	N	備考		温度 (°C)	時間 (hr)
1	2.2	17.0	2.4	Smリッチ	カノフュージョン	-	-
2	2.2	17.0	2.4	Smリッチ	カノフュージョン	450	1
3	2.0	18.0	2.2	Feリッチ	熱CVD	-	-
4	2.0	18.0	2.2	Feリッチ	熱CVD	450	1
5	2.0	17.5	2.7	Feリッチ	カノフュージョン磁石粉碎	-	-
6	2.0	17.5	2.7	Feリッチ	カノフュージョン磁石粉碎	450	1
7	2.1	17.0	2.6	Smリッチ	カノフュージョン磁石粉碎 +被覆層一部溶解	450	1
8	2.0	17.0	2.4	化学量論組成	形成せず	-	-

表 1 (続き)

樹脂 ボンディッド 磁石No.	被覆層 厚さ ( $\mu\text{m}$ )	混在部		磁気特性	
		組成	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	iHc (kOe)	$4\pi Is$ (kG)
1	5~10	$\text{Sm}_2\text{Zn}_{17}$	2~4	10	10.5
2	5~10	$\text{Sm}_2\text{Zn}_{17}$	3~9	12	10
3	3~8	$\text{Zn}_7\text{Fe}_3$	0~3	9	11.5
4	3~8	$\text{Zn}_7\text{Fe}_3$	2~7	12	10.5
5	3~10	$\text{Zn}_7\text{Fe}_3$	0~1	7	11
6	3~10	$\text{Zn}_7\text{Fe}_3$	3~8	11	10.5
7	2~5	$\text{Sm}_2\text{Zn}_{17}$	1~5	9	11.5
8	-	-	-	0.5	4

【0124】表1に示される結果から、本発明の効果が明らかである。すなわち、被覆層を有する磁石粒子を用いた樹脂ボンディッド磁石では高い磁気特性が得られており、特に磁石粒子周囲の混在部の比率が高い場合、極めて高い保磁力が得られている。

【0125】なお、被覆層構成材料としてSnを用いて上記各方法により被覆層を有する磁石粒子を作製し、上記と同様にしてEPMAにより測定したところ、混在部の存在が確認された。また、X線回折の結果、混在部には $\text{FeSn}_2$ の存在が確認された。そして、この磁石粒

子を用いて樹脂ボンディッド磁石を作製したところ、上記実施例と同様に高磁気特性が得られた。

【0126】また、上記各実施例において磁石粒子のFeの一部をCoで置換した場合、Tcの上昇、 $4\pi Is$ の向上ならびにiHcの僅かな低下が認められた。

【0127】

【発明の効果】本発明では、ニュークリエーションタイプの保磁力発生機構を有するSm-Fe-N系磁石粒子の表面に、金属からなる被覆層を形成する。この被覆層により、逆磁区発生の核となる磁石粒子の表面欠陥が修

17

復されるため、高い保磁力が得られる。特に、磁石粒子周囲の被覆層の少なくとも一部に磁石粒子構成元素を含む混在部が形成されている場合、磁石粒子の表面欠陥は極めて良好に修復されるため、著しく高い保磁力が得られる。

【0128】そして、このような被覆層を有する磁石粒子を樹脂ボンディッド磁石に適用すれば、磁気特性が高く、しかも形状の自由度が大きいボンディッド磁石が実現する。

18

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の磁石粉末の製造に用いるメカノフュージョンによる被覆装置の1例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 6 粉体層
- 7 メカノフュージョン被覆装置
- 8 ケーシング
- 91 摩擦片
- 95 かき取り片

【図1】

